



TITLE:

グラファイト層間化合物の水素吸収(インターカレーションの機構と物性(第1回),科研費研究会報告)

AUTHOR(S):

高橋, 洋一

CITATION:

高橋, 洋一. グラファイト層間化合物の水素吸収(インターカレーションの機構と物性(第1回),科研費研究会報告). 物性研究 1981, 37(3): 79-82

ISSUE DATE:

1981-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/90407>

RIGHT:

グラファイト層間化合物の水素吸収

東大工学部原子力工学研究施設 高橋 洋一

1965年、フランスのHéroldらの研究グループは、オースターのカルウム黒鉛層間化合物 KC_8 に室温で水素ガスを接触させると、 H_2 が速やかに吸収され、カルウム-水素-黒鉛三元層間化合物 $KH_{x/3}C_8$ となることを見出した。^{1,2)} 吸収される水素の量は、反応温度によって異なり、最大の飽和組成は $KH_{2/3}C_8$ となる。出発層間化合物がオースターの KC_{24} の場合には、 $KH_{2/3}C_{24}$ の飽和組成となり、吸収後の H/K 比はオースターの化合物とが反応の場合に最大である。

一方、東大の田丸敬模らのグループは、 KC_{24} は液体窒素温度において急速に多量の水素を吸収し、容易に $K(H_2)_{2.1}C_{24}$ の組成にまで至ることを1971年に報告した。³⁾ 水素ガスの吸収、という点では同一であるが、この両者の水素ガス吸収の挙動は、大きく対照的であり、前者(高温型)は温度上昇によって吸収速度が増大するのに対し、後者(低温型)の水素吸収速度は温度によらず急速で、物理吸着の特殊な例であることが示唆された。

その後、これらの元化合物の構造や性質が詳細に知られること^{2,4)} により、高温型と低温型はほとんど互いに異なり対照的である。これを表1にまとめて示す。

表1. 2種類のカルウム-水素-黒鉛三元層間化合物の性質

	高 温 型	低 温 型
代表的組成	$C_8KH_{2/3}$	$C_{24}KH_2$
もとの層間化合物	C_8K (第1ステージ) ($C_{24}K$ の場合は $C_{24}KH_{2/3}$ となる)	$C_{24}K$ (第2ステージ) (C_8K では反応せず)
水素吸収温度	室温付近	液体窒素温度付近
生成した三元層間化合物の構造	第2ステージ構造。黒鉛層間でK原子が2層となり、その間に水素が挿入されている	第2ステージ構造。 $C_{24}K$ の構造が保たれ、その層間の空隙部分に H_2 が収容されている
生成エネルギー	15~17 kcal/mol (解離エネルギー)	2.15~2.9 kcal/mol (収容熱)
H/D 同位元素効果	化合物中にHが置換される	化合物中にDが置換される
$H_2 + D_2 \rightarrow 2HD$	吸収-脱離によりHDを生成する	吸収-脱離によってもHDを生成せず
他のアルカリ金属-黒鉛層間化合物の反応性	C_8Rb は、わずかに反応 ($C_8RbH_{0.6}$) するが、 C_8Cs はほとんど反応しない	$C_{24}Rb$, $C_{24}Cs$ ともカルウムと同様に $C_{24}MH_2$ となる

まず、構造から見ると、両者とも層間化合物としての基本的層状構造は変わらないが、高温型の $KH_{2/3}C_8$ では H_2 の吸収によって、特徴的な層間原子層の組み換えが行われる。すなわち、 KC_8 では I_c が 5.35 Å であるが、これが消失してあらたに $I_c = 11.80$ Å のくり返し周期があらわれる。これについては、図1に示すような構造が提案されている。⁵⁾ すなわち、オースターの KC_8 より、K層が移動して水素の層Eは上と下の3層の層間分子層となり、全体としての層状構造はオースターに変わる。というものである。⁶⁾ この化合物は、 H_2 ・ D_2 同位元素交換反応や、オルト-パラ

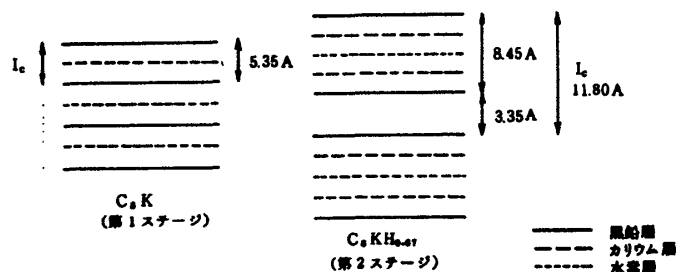


図1. 高温型 $KH_{2/3}C_8$ 層間化合物の構造

水素転換の触媒作用を示し、吸収された水素は原子状に解離しているか、少なくとも生成のプロセスで解離状態を脱するものと考えられる。

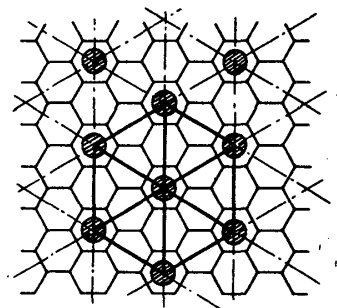
一方、低温型の KH_4C_{24} では、吸収された H_2 分子は図2.(B)に示されるような第2ステージのK原子層内の空隙部分に一種の包接化合物のようにとり込まれている。とすか、K原子層の層間距離はわずかにある程度増大を示す。この場合には吸収された H_2 分子は解離していないと考えられる (H_2 - D_2 混合ガスを用いた吸収させただけに、脱着させて回収したガス中には HD がほとんど見られない)。なお、第1ステージの KC_8 ではこのような低温吸収はほとんど起らないが、図2.(A)に見られるように、この場合はK原子層に空隙がないからと説明されている。

このように、特に低温型の場合、水素吸収量がきわめて多く、 KH_4C_{24} の組成では、化合物(吸収材) 100 gあたりの H_2 吸収量は 13.7 l (NTP) となり、その他の水素吸蔵物質、たとえば LaNi_5H_6 の 100 gあたり 15.5 l に匹敵する。しかし、層間化合物の低温型の場合は吸収・貯蔵を液体窒素温度で行なわなければならない。という大きな欠点があり、一方の高温型では飽和吸蔵量があまり足りない。

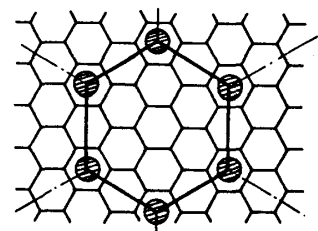
とこそ、図2.(B)に示したようなK原子の層面内配列を持つ第1ステージの化合物があるとすれば、その組成は KC_{12} となり、 KC_{24} と同様にすべての空隙部分に H_2 を吸収できるとして計算すると、この場合の水素吸収量は 100 gあたり 25.4 l に達することになる。HOPGなど、黒鉛の結晶度のよい試料から合成された KC_x では、このようなK原子配列を持つ第1ステージ構造の存在はほとんど否定的であるが、面白いことに黒鉛化度の建っていない(熱処理温度の低い)炭素を試料として合成した KC_x では、 $\text{KC}_{10} \sim \text{KC}_{12}$ の組成でもかなり多量の H_2 を吸収し、 KH_2C_{12} 程度の組成になり得ることを報告されている⁹⁾、上述の仮定もあながち可能性のないことではないように思われる。

カリウム-水素-黒鉛層間化合物のもう一つの興味は、水素吸収に際しての同位体効果が著しく大きい、という点にある。高温型の KH_2C_8 の場合、重水素Dにくらべて軽水素Hの方が層間化合物中に濃縮される常識的な同位体効果を示す。吸収平衡にあるときの気相中および吸収相(層間化合物)中の重水素モル分率をそれぞれ d_g および d_a とするとき、 $\alpha = d_g/d_a$ で定義される同位体分離係数は、最大 2.1 の程度、と報告⁸⁾ されている。

これに對して、低温型の場合の同位体は、まったく逆のことがあらわれ、この場合はDの方が吸収層に濃縮される⁹⁾。この現象は、層間で分子状のまま存在する H_2 分子は、



(A) KC_8 (第1ステージ) のK原子の層面内配列。



(B) KC_{24} (第2ステージ) 及び仮想的な KC_{12} (第1ステージ) におけるK原子の層面内配列

図2. KC_x のK原子の層面内配列。

層間距離が H_2 吸収により若干大きくなることに示されるように、分子振動が遷移原子層間の結合力のために制約されてポテンシャル曲線の勾配が急になり、その結果、 D_2 と H_2 の零点エネルギーの差が、自由分子の場合よりもかえって大きくなることによるもの、と説明されている。

この場合の同位体分離係数は、 $\alpha = d_a/d_g$ と定義して（高温型の場合の定義とは逆数関係になる）、遷移化の進んだ試料を用いた KC_{24} について 5.3 の程度⁹⁾ と報告されているが、われわれは比較的処理温度 (HTT) の低い炭素材を用いて、最大 10.2 の分離係数を H_2/D_2 系について得ている¹⁰⁾。このように分離係数が大きい試料の場合の低温水素吸収等温線は、図3の例に示すように H_2 , D_2 について大きな差が見られる。さらに、トリチウム (3H , T と表記) の同位体効果について検討した結果¹¹⁾ では、 H_2/HT 系についてこの分離係数は、3.7 ~ 4.7 の値が得られ、 H_2/D_2 の場合の値と比較して、 D_2 , HT の換算重量の差として定性的には説明できる。図3にはこれらの結果をもととして推定した HT, T_2 の場合の吸収等温線も実線と破線で示してある (T の放射能のため、この等温線の実測は極めて困難である)。表2に、2種の炭素材より合成した KC_x についての H_2/D_2 系および H_2/HT 系の同位体分離係数および水素吸収量をまとめて示す。なお、参考として同様の物理吸着を示すモレキュラーシーブについてのデータも併記してある。

表2. KC_x の低温水素吸着による同位体分離係数

吸着材	同位体分離係数		水素吸収量 $\frac{mR(NTP, H_2)}{g(KC_x)}$
	H_2/D_2 系	H_2/HT 系	
HTT 1500 から合成した KC_{12}	10.2	4.7	90
HTT 2300 から合成した KC_{24}	5.9	3.6	115
モレキュラーシーブ 5A	2.6 ~ 2.8	1.6	92

図4には、HTT および $x=C/K$ の異なる各種の試料についての H_2/HT 系の分離係数が示してある。 C/K が 24 以上の場合とそれ以下では分離係数は明らかに異なり、特に $C/K = 12 \sim 16$ で、オースタージとオースターミンの中間領域があるように見られる。また、これらの試料についての KC_x/g

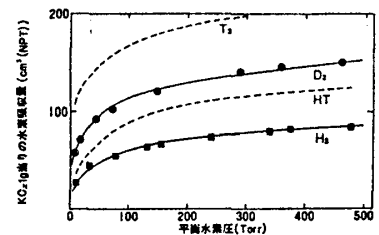


図3. KC_x による水素吸収等温線。試料: KC_{12} (HTT: 1500°C), $0.9K$ 。(実線は実測値、破線は推定値)。

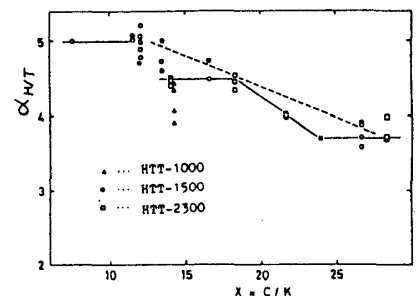


図4. KC_x への吸着による H_2/HT 同位体分離係数

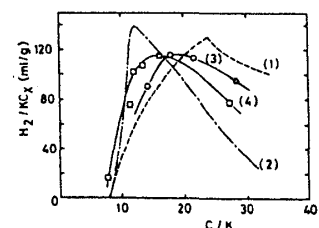


図5. KC_x/g 当たりの水素吸収量。(1): 遷移遷移。(2): HTT 1250°C (3): HTT 2300°C (4): HTT 1500°C

おたりの水素吸収量を図5に示した。この値は工業的には極めて重要であり、HTT1500℃の試料では、C/Kがかなり低い値(～10)になり、これも相当量の水素を吸収し、しかもこの場合のH₂/HT系の分離係数も、とても大きいことが注目される。

文献.

- 1) D. Saehar, A. Hérol, Bull. Soc. Chim. France, 1965, 3130
- 2) M. Colin, A. Hérol, Bull. Soc. Chim. France, 1971, 1982
- 3) K. Watanabe, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, Nature 233, 160 (1971)
- 4) K. Watanabe, T. Kondow, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, Proc. Roy. Soc., London A333, 51 (1973)
- 5) P. Lagrange, Thèse de Docteur-Ingénieur, Nancy (1975) (稲垣道夫, 77イン・カーボンスに関するセミナー予稿集 p.29 (1977), 炭素材料学会に引印)
- 6) P. Lagrange, A. Métrot, A. Hérol, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. 278, C-701. (1974)
- 7) P. Lagrange, A. Hérol, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris 281, C-381 (1975)
- 8) P. Lagrange, M.-H. Portmann, A. Hérol, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris 283, C-557 (1976)
- 9) P. Lagrange, M.-H. Portmann, A. Hérol, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris 283, C-551 (1976)
- 10) 高橋洋一・寺井隆幸・菅野昌義, "黒鉛層間化合物の水素吸蔵による同位体分離", 重水素およびトリウム分離に関するシンポジウム(理研, 1980年12月). (報告要刊行予定).
- 11) T. Terai, Y. Takahashi, J. Nucl. Sci. Technol., 18, 643 (1981)